

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 243 028 A1

4(51) C 07 F 7/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F / 283 413 7

(22) 29.11.85

(44) 18.02.87

(71) VEB Chemiewerk Nünchritz, 8403 Nünchritz, Meißner Straße 59, DD
(72) Beyer, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Dathe, Sigrid, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Seifert, Sonja, Dipl.-Chem.; Schlapa, Joachim, Dr.-Ing. Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Vinyldiorganochlorsilanen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vinyldiorganochlorsilanen der allgemeinen Formel R'R'SiCl, worin R' gleich Vinyl und R gleich Alkyl und/oder Aryl bedeuten. Die Herstellung erfolgt durch Organyllierung von Vinylorganochlorsilanen mittels Zugabe von Grignardreagenz. Es werden Ausbeuten von größer oder gleich 80 % d. Th. erzielt. Die Vinyldiorganochlorsilane sind Zwischenprodukte in der siliciumorganischen Chemie. Sie werden z. B. zum Abbruch von Organopolysiloxanketten eingesetzt oder finden bevorzugt Anwendung zur Herstellung von additionsvernetzenden Organopolysiloxanen, z. B. in Vergußmassen und Siliconkautschukmischungen.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Vinyldiorganochlorsilanen der allgemeinen Formel

$R' R_2 Si Cl_2$,
wobei R = Alkyl und/oder Aryl
R' = Vinyl

bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß zu einer mindestens 4fachen stöchiometrischen Menge an Vinylorganochlorsilanen der allgemeinen Formel

$R' R Si Cl_2$

eine in einer begrenzten Menge an organischem Lösungsmittel gelöste Grignardverbindung der allgemeinen Formel

$R Mg Hal$

bei einer Temperatur kleiner oder gleich 340 K kontinuierlich, in kleinen Mengen zudosiert wird, und nach Trennung der flüssigen von den festen Reaktionsprodukten die Vinyldiorganochlorsilane durch Rektifikation isoliert werden.

2. Verfahren gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Massenverhältnis des organischen Lösungsmittels zu den Vinylorganochlorsilanen nach erfolgter Zugabe der gelösten Grignardverbindung gleich oder kleiner als 0,9 ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Vinyldiorganochlorsilanen. Diese Verbindungen sind Zwischenprodukte in der siliciumorganischen Chemie. Sie werden z.B. zum Abbruch von Organopolysiloxanketten eingesetzt und finden bevorzugt Anwendung bei der Herstellung von additionsvernetzenden Organopolysiloxanketten, z. B. in Vergußmassen und Siliconkautschukmischungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Herstellung von Vinyldiorganochlorsilanen durch Organylierung entsprechender Siliciumverbindungen mit Grignardreagien sind mehrere Verfahren bekannt.

So wurde z. B. Vinyltrichlorsilan mit diethyletherischer Methylnagnesiumchloridlösung in der zur Herstellung von niedriger Silicofunktionellen Verbindungen allgemein üblichen Weise methyliert, indem das Vinyltrichlorsilan mit Diethylether als Lösungsmittel im Massenverhältnis von 1 zu 9 gemischt und diesem Gemisch unter Röhren und Kühlen die Grignardiösung zudosiert wurde. Nach diesem Verfahren konnte das Vinyldimethylchlorsilan trotz 24ständiger Extraktion des Reaktionsgemisches mit Ether nur in sehr geringer Ausbeute (24 % d. Th.) isoliert werden. Methylierungen von Vinylmethyldichlorsilan ergaben nach nicht näher beschriebener Verfahrensweise Ausbeuten an Vinyldimethylchlorsilan bis zu 46 % d. Th.

Bei einer Vinylierung des Dimethylchlorsilans mit Vinylmagnesiumbromid wurden Ausbeuten von 58 % d. Th. erzielt. Bei diesen bekannten Verfahren wurden voluminöse Salzbreite erhalten, von denen sich die Reaktionsprodukte auch mittels Extraktion nicht quantitativ abtrennen lassen. Die Ausbeute von 58 % d. Th. ist auch nur mit dem schwer zugänglichen und teuren Vinylmagnesiumbromid erreicht worden.

Wegen der unbefriedigenden Ergebnisse mit der direkten Chlorsilanorganylierung wurde versucht, über Umwege in Form von mehrstufigen Verfahren, z. B. über Alkoxy silan- zu Disiloxanderivaten und anschließender Spaltung mit Chlorwasserstoff höhere Ausbeuten zu erreichen. Hierbei betrugen die Ausbeuten auch nur 47 % d. Th.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Vinyldiorganochlorsilanen unter Einsatz leicht zugänglicher Ausgangsstoffe mit einem einfachen Verfahren in hohen Ausbeuten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Erfindungsziel wird erreicht, wenn man zu Vinylorganochlorsilanen der allgemeinen Formel

$R' R Si Cl_2$,

wobei R = Alkyl oder Aryl und R' = Vinyl bedeuten,
eine in einem organischen Lösungsmittel gelöste Grignardverbindung der allgemeinen Formel

$R Mg Hal$

bei Temperaturen gleich oder kleiner als 340 K unter ständigem Röhren kontinuierlich in kleinen Mengen zudosiert. Dabei ist das

Molverhältnis von Vinylorganodichlorsilan zu Grignardverbindung gleich oder größer als 4 einzuhalten. Ebenfalls ist ein Masseverhältnis von organischem Lösungsmittel zu Vinylorganochlorsilanen nach Zugabe der Grignardlösung am Ende der Reaktion von gleich oder kleiner als 0,9 einzuhalten.

Überraschenderweise werden bei dieser Verfahrensweise die Magnesiumsalze nicht als voluminöse Salzbreie, sondern in feinkristalliner Form abgeschieden. Abweichend von den bekannten Verfahren wird das Dichlorsilanderivat nicht mit einem organischen Lösungsmittel verdünnt vorgelegt. Die Funktion des Lösungsmittels wird von dem im Überschuß eingesetzten Vinylorganodichlorsilan übernommen. Das organische Lösungsmittel wird nur durch die Grignardlösung der Umsetzung zugeführt und kann dadurch erheblich reduziert werden. Die Trennung der flüssigen von den festen Reaktionsprodukten erfolgt problemlos durch Filtration oder Vakuumdestillation.

Die organisierten Produkte, die Vinyldiorganochlorsilane der allgemeinen Formel



worin R und R' die oben angegebene Bedeutung haben, werden anschließend durch Rektifikation isoliert. Nicht umgesetztes Vinylorganodichlorsilan wird sofort als Ausgangsstoff wieder eingesetzt. Die überraschend hohen Ausbeuten von größer als 80 % d. Th. sind neben der problemlosen Trennung auch darauf zurückzuführen, daß die erwartete Perorganylierung unter erfundsgemäßigen Reaktionsbedingungen völlig ausbleibt.

Als Vinylorganodichlorsilane können z.B. Vinylmethyl-dichlorsilan, Vinylethyl-dichlorsilan bzw. Vinylphenyl-dichlorsilan eingesetzt werden.

Als Grignardverbindung werden bevorzugt Methylmagnesiumchlorid und Phenylmagnesiumbromid verwendet.

Als organisches Lösungsmittel findet bevorzugt Diethylether Anwendung.

Das Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden.

Durch den geringen Anteil an Lösungsmittel im Vergleich zu üblichen Verfahren ergeben sich auch Vorteile für die Materialökonomie und den Arbeitsschutz.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

Zu 9,71 Mol Vinylmethyldichlorsilan wird bei Temperaturen kleiner gleich 282 K unter Röhren und Kühlen eine Lösung von 2,35 Mol Methylmagnesiumchlorid in 796 g Diethylether mit einer Geschwindigkeit von 250 ml/h zudosiert. Anschließend werden die flüssigen Reaktionsprodukte von den Magnesiumsalzen im Vakuum vollständig abgetrennt.

Bei der Rektifikation des Kondensates erhält man 225 g (80 % d. Th.) Vinyldimethyldichlorsilan.

Beispiel 2

Zu 10 Mol Vinylmethyldichlorsilan wird bei Temperaturen kleiner gleich 340 K unter Röhren und Erwärmen eine Lösung von 1,85 Mol Phenylmagnesiumbromid in 663 g Diethylether mit einer Geschwindigkeit von 250 ml/h zugetropft. Nach 4stündigem Rundkochen werden vom abgekühlten Reaktionsgemisch die Salze komplikationslos abfiltriert und mit 250 ml Ether gewaschen.

Aus dem Filtrat werden durch Rektifikation (nach Abtrennen des überschüssigen Vinylmethyldichlorsilans im Vakuum) 281 g (83 % d. Th.) Vinylmethylphenyldichlorsilan isoliert.